

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. Mai 2001 (25.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/36494 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 4/48, [FR/FR]; 68, rue Victor Hugo, F-33200 Bordeaux-Cauderan (FR). MENORET, Stephane [FR/FR]; 12, rue J. Mette, F-33800 Bordeaux (FR).  
36/04, 12/04
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10772
- (22) Internationales Anmeldedatum: 31. Oktober 2000 (31.10.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 54 818.8 13. November 1999 (13.11.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DESBOIS, Philippe [FR/DE]; Immengartenstrasse 31a, 67487 Maikammer (DE). WARZELHAN, Volker [DE/SG]; 58 Taman Nakhoda, Singapore 257772 (SG). SCHADE, Christian [DE/DE]; Lisztstrasse 142, 67061 Ludwigshafen (DE). FONTANILLE, Michel [FR/FR]; 14, rue Marcelin Berthelot, F-33400 Talence (FR). DEFFIEUX, Alain
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CARRYING OUT THE ANIONIC POLYMERIZATION OF VINYL AROMATIC MONOMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ANIONISCHEN POLYMERISATION VON VINYLAROMATISCHEN MONOMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for carrying out the anionic polymerization of vinyl aromatic monomers or dienes in the presence of a lithium organyl or lithium alcoholate and a magnesium compound or an aluminum compound, whereby a sterically hindered phenol or amine is added.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur anionischen Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren oder Dienen in Gegenwart eines Lithiumorganyls oder Lithiumalkoholates und einer Magnesium- oder einer Aluminiumverbindung, wobei man ein sterisch gehindertes Phenol oder Amin zusetzt.

WO 01/36494 A1

Verfahren zur anionischen Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur anionischen Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren oder Dienen in Gegenwart eines Lithiumorganyls oder Lithiumalkoholates und einer

10 Magnesium- oder einer Aluminiumverbindung.

Die anionische Polymerisation von Styrol- oder Styrolbutadiencopolymeren in Gegenwart von Lithiumalkylen und retardierend wirkenden Zusätzen wie Aluminium- oder Magnesiumalkylen ist

15 beispielsweise bekannt aus WO 98/07765. Die WO 97/33923 beschreibt Polymerisationsinitiatoren, die beispielsweise Dialkylmagnesium und Lithiumalkyl oder Lithiumalkoholate enthält. Diese Initiatoren gestatten die Polymerisation von Styrolpolymeren auch bei höheren Monomerkonzentrationen.

20

Die WO 99/42498 beschreibt die vorteilhafte Verwendung von Mischungen aus Aluminiumalkylen und Magnesiumalkylen als retardierend wirkende Zusätze.

25 Weiterhin wurden zur anionischen Polymerisation von Styrol Polymerisationsinitiatoren beschrieben, die sterisch gehinderte Phenolate des Aluminiums (WO 99/42499) bzw. der Erdalkalimetalle (JP-A-11-116613) enthalten.

30 Styrolmonomeren, die nicht sofort nach der Destillation zur Polymerisation eingesetzt werden, müssen zur Lagerung und Transport mit Stabilisatoren versetzt werden. Diese können die Polymerisationsgeschwindigkeit der lithiuminitiierten Polymerisation beeinflussen, insbesondere in Gegenwart der genannten  
35 retardierend wirkenden Zusätze. In der Regel müssen daher die Stabilisatoren aus dem Styrol vor der Polymerisation entfernt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren  
40 zur kontrollierten anionischen Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren oder Dienen zu finden, das insbesondere auch für stabilisierte Monomere einsetzbar ist.

Daher wurde ein Verfahren zur anionischen Polymerisation von  
45 vinylaromatischen Monomeren oder Dienen in Gegenwart eines Lithiumorganyls oder Lithiumalkoholats und einer Magnesium- oder

## 2

einer Aluminiumverbindung gefunden, wobei man ein sterisch gehindertes Phenol oder Amin zugibt.

- Als sterisch gehindertes Phenol können beispielsweise alkylierte
- 5 Phenole und Phenolderivate wie 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-nonyl-phenol, 4,4'-Butyliden-bis-(2-tert.-butyl-5-methyl-phenol), 4,4'-Thio-bis-(2-tert.-butyl-5-methyl-phenol), 2,2'-Thio-bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenol), 2-Methyl-4,6-bis-[(octylthio)methyl]-phenol, 2,2'-Methy-
- 10 len-bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(1-methyl-cyclohexyl)-phenol], 2,2'-Isobutyliden-bis-(4,6-dimethyl-phenol), 2,4-Dimethyl-6-(1-methyl-cyclohexyl)-phenol, 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert.-butyl-phenyl)-butan, styrylierte, sterisch gehinderte Phenole,
- 15 1,3,5-Tris-[3,5-bis-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxybenzyl]-2,4,6-trimethylbenzol, 2,4-Dimethyl-6-(1-methylpentadecyl)-phenol, 3,3',3'',5,5',5''-hexa-tert.-butyl-a,a',a''-(mesitylen-2,4,6-triyl)-tri-p-cresol, 6,6'-di-tert.-butyl-2,2'-thiodi-p-cresol, alkylierte Hydrochinone wie
- 20 beispielsweise 2,5-Di-tert.-amyl-hydrochinon, butylierte Reaktionsprodukte aus p-Cresol und Dicyclopentadien (z. B. CAS Reg.-No [68610-51-5]) oder  $\alpha$ -Tocopherol eingesetzt werden.

- Geeignete Amine sind beispielsweise sekundäre, aromatische Amine,
- 25 wie Diphenylaminderivate, z. B. mit 2,4,4-trimethylpenten alkyliertes Diphenylamin, N,N-Dimethylindoanilin oder die als HALS-Verbindungen (hindered amine light stabilizers) bekannten Stabilisatoren geeignet.

- 30 Besonders bevorzugt verwendet man als sterisch gehindertes Phenol 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol oder 4-tert.-Butylpyrocatechol.

- Das sterisch gehinderte Phenol und/oder Amin kann man wahlweise
- 35 der Initiatormischung, den einzelnen Initiatorkomponenten, den Monomeren oder der Reaktionsmischung zugeben.

- Besonders vorteilhaft können auch vinylaromatische Monomere und/oder Diene verwendet werden, die ein sterisch gehindertes Phenol
- 40 oder Amin bereits als Stabilisator enthalten. In der Regel enthalten stabilisierte Monomeren 1 bis 200, bevorzugt 5 bis 50 ppm des sterisch gehinderten Phenol oder Amin. In diesem Falle können auch bei schwankenden Stabilisatorgehalten der eingesetzten Monomere ein konstanter Anteil an sterisch gehindertem Phenol in
- 45 der Polymerisationslösung durch getrennte Zudosierung erreicht

## 3

werden. Dadurch lassen sich auch unterschiedliche Rohstoffqualitäten verwenden.

Als vinylaromatischen Monomere können z.B. Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol, 1,2-Diphenylethylen oder 1,1-Diphenylethylen oder Mischungen verwendet werden. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

Als Diene können beispielsweise Butadien, 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethyl-butadien, Isopren oder Mischungen davon eingesetzt werden.

Üblicherweise werden als anionische Polymerisationsinitiatoren mono-, bi- oder multifunktionellen Alkalimetallalkyle, -aryle oder -aralkyle eingesetzt. Zweckmäßigerweise werden lithiumorganische Verbindungen eingesetzt wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-, Diphenylhexyl-, Hexamethylendi-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryllithium oder die multifunktionellen 1,4-Dilithiobutan, 1,4-dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Die benötigte Menge an Alkalimetallorganyl richtet sich nach dem gewünschten Molekulargewicht, der Art und Menge der weiteren eingesetzten Metallorganyle sowie der Polymerisationstemperatur. In der Regel liegt sie im Bereich von 0,002 bis 5 Molprozent bezogen auf Gesamtmonomerenmenge.

Die Polymerisation kann in Abwesenheit oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Die Polymerisation erfolgt zweckmäßigerweise in einem aliphatischen, isocyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cumol, Hexan, Heptan, Octan oder Cyclohexan. Bevorzugt werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt oberhalb 95°C verwendet. Besonders bevorzugt wird Toluol verwendet.

Geeignete Magnesiumverbindungen sind solche der Formel  $R_2Mg$ , wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl bedeuten. Bevorzugt werden Dialkylmagnesiumverbindungen, insbesondere die als Handelsprodukte verfügbaren Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- oder Octylverbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt wird das in Kohlenwasserstoffen lösliche (n-Butyl)(s-Butyl)magnesium oder (n-Butyl)(n-octyl)magnesium eingesetzt.

Als Aluminiumverbindungen können solche der Formel  $R_3Al$  verwendet werden, wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl bedeuten. Bevorzugte

## 4

Aluminiumorganyle sind die Aluminiumtrialkyle wie Triethylaluminium, Tri-iso-Butylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-isopropylaluminium, Tri-n-hexylaluminium. Besonders bevorzugt wird Triisobutylaluminium eingesetzt. Als Aluminiumorganyle können  
5 auch solche verwendet werden, die durch teilweise oder vollständige Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse oder Oxidation von Alkyl- oder Arylaluminiumverbindungen entstehen. Beispiele sind Diethylaluminium-ethoxid, Diisobutylaluminium-ethoxid, Diisobutyl-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)aluminium  
10 (CAS-Nr. 56252-56-3), Methylaluminoxan, isobutyliertes Methylaluminoxan, Isobutylaluminoxan, Tetraisobutyldialuminoxan oder Bis(diisobutyl)aluminiumoxid.

Es können auch verschiedene Magnesiumverbindungen oder Aluminium-  
15 verbindungen zusammen verwendet werden.

Besonders bevorzugt führt man die Polymerisation des Styrol in Gegenwart einer Trialkylaluminium- und/oder Dialkylmagnesiumverbindung durch.

20

Die molaren Verhältnisse der Lithiumverbindungen und der Magnesium- oder Aluminiumverbindung können in weiteren Bereichen variiert werden. Sie richten sich vor allem nach dem gewünschten Molekulargewicht, der gewünschten Polymerisationsgeschwindigkeit  
25 und der Polymerisationstemperatur sowie der Art und Menge der Monomeren. Zweckmäßigerweise liegt das molare Verhältnis von Magnesium oder Aluminium zu Alkalimetall im Bereich von 0,2 : 1 bis 5 : 1. Verwendet man Magnesium- und Aluminiumverbindungen gemeinsam, so führt man die Polymerisation bei einem molaren  
30 Verhältnis der Summe von Magnesium und Aluminium zu Lithium im Bereich von 0,2:1 bis 5:1 durch.

Die Menge des zugegebenen sterisch gehinderten Phenol oder Amin richtet sich unter anderem nach der gewünschten retardierenden  
35 Wirkung. Setzt man lediglich mit sterisch gehinderten Phenolen oder Aminen stabilisierte Monomere ein, so wird die Polymerisationsgeschwindigkeit im wesentlichen durch die Magnesium oder Aluminiumverbindungen beeinflusst. Bevorzugt setzt man das sterisch gehinderte Phenol oder Amin jedoch in höheren Mengen  
40 ein. Dies führt zu einer besseren Reaktivitätskontrolle und höheren thermischen Stabilität der lebenden Polymerketten. Wenn das Phenol gegenüber der Magnesiumverbindung unterstöchiometrisch eingesetzt wird, kann das überschüssige Magnesium selbst als Ketteninitiator wirken. Bevorzugt führt man die Polymerisation  
45 bei einem molaren Verhältnis von Magnesium oder Aluminium (bzw. der Summe von Magnesium und Aluminium, falls Magnesium und Aluminiumverbindungen verwendet werden) zu Phenol oder Amin (bzw.

## 5

der Summe aus Phenol und Amin) im Bereich von 1,1 bis 100, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 10 durch.

Besonders bevorzugt kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von schlagzähen Polystyrolen verwendet werden. Hierzu wird das vinylaromatische Monomer in Gegenwart eines Copolymerisates aus vinylaromatischen Monomeren und Dienen als Kautschuk polymerisiert.

- 10 Besonders bevorzugt verwendet man als Kautschuk ein unsymmetrisches Styrol-Butadien-Styrol Dreiblockcopolymer  $S_1-B-S_2$ , wobei  $S_1$  einen Styrolblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 5000 bis 100000 g/mol, bevorzugt 10000 bis 40000 g/mol, B einen Butadienblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 12000 bis 500000 g/mol, bevorzugt 70000 bis 250000 g/mol und  $S_2$  einen Styrolblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 30000 bis 300000 g/mol, bevorzugt 50000 bis 200000 g/mol bedeuten.
- 20 Der Restbutadiengehalt der verwendeten Styrol-Butadien-Blockcopolymeren und des Homopolybutadiens sollte unter 200 ppm, bevorzugt unter 50 ppm, insbesondere unter 5 ppm liegen.

Der Kautschukgehalt, bezogen auf das schlagzähe Polystyrol beträgt zweckmäßigerweise 2 bis 25 Gew.-%.

Der Umsatz, bezogen auf Styrol der Hartmatrix beträgt in der Regel über 90 %, bevorzugt über 99 %. Das Verfahren kann prinzipiell auch zu einem vollständigen Umsatz führen.

- 30 Das schlagzähe Polystyrol kann auch hergestellt werden, indem man zunächst ein lithiumterminiertes Polydien herstellt und anschließend vinylaromatische Monomeren und die Magnesium- oder Aluminiumverbindung gleichzeitig zugibt. Dadurch bildet sich ein polydien-vinylaromatisches Monomer-Blockcopolymer und eine Hartmatrix aus vinylaromatischen Monomeren. Das Blockcopolymer kann auch zunächst durch Zugabe von vinylaromatischem Monomer polymerisiert und anschließend durch eine H-acide Verbindung, beispielsweise einen Alkohol abgebrochen werden. Hierbei bildet sich eine
- 40 Lithiumverbindung, beispielsweise ein Lithiumalkoholat. Anschließend erfolgt die Polymerisation der Hartmatrix in Gegenwart von Magnesium und/oder Aluminiumverbindung. In Gegenwart gebildeter Lithiumverbindung kann eine erneute Initiierung mit einem Lithiumorganyl entfallen.

## 6

Die wachsenden Polymerketten im erfindungsgemäßen Verfahren weisen eine hohe thermische Stabilität auf. Dadurch wird eine Polymerisation bei hohen Monomerkonzentrationen und hohen Temperaturen ermöglicht. Das verwendete sterisch gehinderte Phenol  
5 bildet sich beim Ansäuern der Polymerlösung wieder zurück und dient gleichzeitig als Stabilisator für das Polymer.

Den erfindungsgemäßen Polymeren können weitere übliche Hilfsmittel wie Stabilisatoren, Gleitmittel, Flammenschutzmittel,  
10 Antielektrostatika etc. zugesetzt werden.

## Beispiele

## Meßmethoden:

15

Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in Tetrahydrofuran und Auswertung der erhaltenen Chromatogramme unter Verwendung einer Polystyrol- bzw. Polybutadieneichung ermittelt.

20

Der Styrolgehalt und der 1,2-Vinylgehalt des Butadienanteils im Kautschuk wurde durch Auswertung der  $^1\text{H}$ -kernresonanzspektroskopischen Daten bestimmt.

25 Für die mechanischen und physikalischen Messungen der schlagzähnen Polystyrole wurden gepreßte (DIN 16770 - Teil 1) Probenkörper hergestellt. Die Streckspannung und Reißdehnung wurden bei 23°C nach DIN -ISO 527 bestimmt. Die Lochkerbschlagzähigkeit wurde nach DIN 53753 bei 23°C an gepressten Probekörpern mit den Abmes-  
30 sungen 50 mm \* 6 mm \* 4 mm (Lochdurchmesser: 3 mm) bestimmt.

## Beispiele

## Herstellung von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren

35

## Beispiel 1

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes Toluol mit 95 ml einer 0,24 molaren Lösung von sec.-Butyllithium  
40 in Cyclohexan bei 40°C versetzt. Die Lösung wurde unter Rühren mit 320 g Styrol versetzt und innerhalb von 77 Minuten auf 45°C erwärmt. Anschließend wurden 3570 g Butadien innerhalb von 50 Minuten bei einer Innentemperatur von 40°C zugegeben und weitere 8 Minuten bei 44°C gerührt. Anschließend wurden 2008 g  
45 Styrol zugegeben, wobei die Temperatur zwischenzeitlich bis auf 53°C anstieg. Nach 74 min wurden 5 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol zugegeben. Durch Zugabe von 17,2 kg Styrol wurde der Fest-

## 7

stoffgehalt von 30 Gew.-% auf 16 Gew.-% verringert. Das erhaltene S-B-S-Blockcopolymer mit den Blocklängen 15.000/155.000/85.000 g/mol zeigte eine Molmassenverteilung (GPC) mit einem Haupt-Molmassenpeak  $M_p$  bei 255.000 g/mol. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Der 1,2-Vinylanteil im Polybutadienblock wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zu 12 % ermittelt. Die Lösungsviskosität betrug 39,3 mPas (5,43%ige Lösung des Blockcopolymeren in Toluol).

## 10 Beispiel 2

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes Toluol mit 95 ml einer 0,24 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan bei 40°C versetzt. Die Lösung wurde unter Rühren mit 15 320 g Styrol versetzt und innerhalb von 70 Minuten auf 42°C erwärmt. Anschließend wurden 3570 g Butadien innerhalb von 50 Minuten bei einer Innentemperatur von 40°C zugegeben und weitere 28 Minuten bei 43°C gerührt. Anschließend wurden 2008 g Styrol zugegeben, wobei die Temperatur zwischenzeitlich bis auf 45°C anstieg. 20 Nach 90 Minuten wurde mit 1,8 ml Isopropanol abgebrochen. Der Feststoffgehalt wurde durch Zugabe von 17,2 kg Styrol, das mit 20 ppm 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol stabilisiert war, von 30 Gew.-% auf 16 Gew.-% verringert. Das erhaltene S-B-S-Blockcopolymer mit den Blocklängen 15.000/160.000/95.000 g/mol zeigte 25 eine Molmassenverteilung (GPC) mit einem Haupt-Molmassenpeak  $M_p$  bei 270.000 g/mol. Der Restbutadiengehalt betrug weniger als 10 ppm. Der 1,2-Vinylanteil im Polybutadienblock wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zu 11 % ermittelt. Die Lösungsviskosität betrug 67,3 mPas (5,43%ige Lösung des Blockcopolymeren in 30 Toluol).

Herstellung von schlagzähem Polystyrol

## Beispiel 3

35 Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger, 1,9-l Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck von 25 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung temperiert. In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 380 g/h Styrol, 657 g/h der Blockcopolymerlösung aus Beispiel 1 und eine Lösung aus 11,9 g/h einer 0,8 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan, die im Gew.-Verhältnis 1:4 mit Toluol verdünnt worden war, dosiert 45 und bei einer konstanten Massetemperatur von 99,5°C gerührt.



## 8

Die Lösung wurde in einen gerührten 4 Liter Turmreaktor weiterge-  
fördert, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die  
erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von 127°C, die zweite  
auf 162°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 11 g/h  
5 einer 10 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Toluol und über einen  
Mischer mit Mineralöl (2,5%) versetzt. Anschließend wurde die  
Schmelze über ein auf 240°C beheiztes Rohrstück geführt und über  
ein Druckregelventil in einen bei 10 mbar betriebenen Vacuumtopf  
entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und  
10 granuliert.

Nach kurzer Zeit stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der  
Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 30 Gew.-%.  
Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer  
15 Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekular-  
gewicht von  $M_w = 172.000$  g/mol und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$   
von 3,80; die Verteilung war monomodal.

Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethyl-  
20 benzol bestimmt.

## Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 3 verfahren, mit der Ausnahme, daß  
25 kontinuierlich 369 g/h unstabilisiertes Styrol, 669 g/h der  
Blockcopolymerlösung aus Beispiel 2 und eine Lösung aus 13,1 g/h  
einer 0,8 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in  
Heptan, die im Gew.-Verhältnis 1:4 mit Toluol verdünnt worden  
war, dosiert und bei einer konstanten Massetemperatur von 92°C  
30 gerührt wurde. Die erste Zone des 4 Liter Turmreaktor wurde auf  
eine Innentemperatur von 126°C, die zweite auf 160°C eingeregelt.  
Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels  
37 Gew.-%, am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein  
quantitativer Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß  
35 ein Molekulargewicht von  $M_w = 178.000$  g/mol und eine Unein-  
heitlichkeit  $M_w/M_n$  von 2,97; die Verteilung war monomodal. Es  
wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol  
bestimmt.

## 40 Beispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß ein mit  
20 ppm 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol stabilisiertes Styrol  
verwendet wurde.

## 9

Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 32,5 Gew.-%. Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w = 178.500$  g/mol und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von 3,08; die Verteilung war monomodal.

Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol bestimmt.

10 Tabelle 1: Eigenschaften der schlagzähen Polystyrole aus den Beispielen 3 bis 5:

Beispiel	3	4	5
15 Blockcopolymer aus Beispiel	1	2	2
Stabilisatorgehalt im Styrol (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol)	0	10 ppm	20 ppm
20 Streckspannung [N/mm <sup>2</sup> ]	19,8	26,2	24,7
Reißdehnung [%]	18,4	26,0	32,0
Lochkerbschlagzähigkeit [kJ/m <sup>2</sup> ]	8,2	15,0	13,8
Schmelzevolumenrate MVR [cm <sup>3</sup> /10 ml]	4,9	5,2	4,9
25 Wärmeformbeständigkeit [°C]	92,5	-	92,2
Vicat B/50			

30 Herstellung einer 0,1 M Magnesiumphenolat-Lösung II:

0,637 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Fa. Aldrich) und 2,9 ml einer 1,0 molaren Lösung von Dibutylmagnesium (DBM) in Heptan (Fa. Aldrich) wurden bei 25°C zusammengegeben und vor der Verwendung 10 Stunden in 26 ml Cyclohexan gerührt.

## Beispiel 6

Zu 200 ml Cyclohexan wurden 1,40 ml einer sec.-Butyllithiumlösung (1,3 M in Cyclohexan) und 1,7 ml Styrol gegeben und vier Stunden gerührt. 30 ml dieser Lösung wurden in einen 100 ml fassenden Kolben mit einer angeschmolzenen UV-Zelle transferiert. Die Konzentration des Polystyryllithiums wurde UV-spektroskopisch zu  $[PS-Li] = 1,25 \cdot 10^{-2}$  M bestimmt. Zu dieser Lösung wurde eine Mischung aus 3,0 ml einer 0,1 M Lösung II und 3,0 ml einer 0,1 M Lösung von (n-Butyl)(sec.-butyl)magnesium (DBM) in Cyclohexan zugegeben (molares Verhältnis Mg/Li = 1,6). Die Lösung wurde unter

## 10

Rühren mit 3,05 ml Styrol versetzt und auf 100°C erwärmt. Die Abnahme der Styrol-Konzentration wurde bei 100°C UV-spektroskopisch verfolgt und nach einer Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung ausgewertet:

5

Die Steigung der erhaltenen Gerade betrug  $k_a = 0,008 \text{ min}^{-1}$ . Daraus und aus der Konzentration an Polystyryllithium,  $[\text{PS-Li}]$ , wurde eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{app}} = k_a / [\text{PS-Li}]^{0.5} = 0,08 \text{ M}^{-0.5} \text{ min}^{-1}$  ermittelt.

10

Nach 24 h wurde die Reaktion mit 1 ml Methanol abgebrochen. Der Umsatz betrug 100 Gew.-%. Das erhaltene Polystyrol hatte eine Molmasse  $M_n = 4.500 \text{ g/mol}$  und eine Molmassenverteilung mit  $M_w/M_n = 1,25$ . Der Reststyrolgehalt betrug weniger als 10 ppm.

15

Beispiel 7

Beispiel 6 wurde mit einem Mg/Li-Verhältnis von 4,8 wiederholt. Hierzu wurde die Polystyryllithium-Lösung mit einer Mischung aus

20

9,0 ml einer 0,1 M Lösung I1 und 9,0 ml einer 0,1 M Lösung von DBM in Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde unter Rühren mit 2,35 ml Styrol versetzt und auf 100°C erwärmt. Die Abnahme der Styrol-Konzentration wurde bei 100°C UV-spektroskopisch verfolgt und nach einer Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung ausge-

25

wertet:

Die Steigung der erhaltenen Gerade betrug  $k_a = 0,0028 \text{ min}^{-1}$ . Daraus und aus der Konzentration an Polystyryllithium,  $[\text{PS-Li}]$ , wurde eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{app}} = k_a /$

30  $[\text{PS-Li}]^{0.5} = 0,03 \text{ M}^{-0.5} \text{ min}^{-1}$  ermittelt.

Nach 24 h wurde die Reaktion mit 1 ml Methanol abgebrochen. Der Umsatz betrug 100 Gew.-%. Das erhaltene Polystyrol hatte eine Molmasse  $M_n$  von 2.100 g/mol und eine Molmassenverteilung  $M_w/M_n$

35 von 1,25.

Der Reststyrolgehalt lag unter 10 ppm.

Beispiel 8

40

Beispiel 6 wurde mit einem Magnesium/Phenolat-Verhältnis von 3/1 wiederholt. Hierzu wurde die Polystyryllithium-Lösung mit einer Mischung aus 3,25 ml einer 0,1 M Lösung I1 und 6,5 ml einer 0,1 M Lösung von DBM in Cyclohexan versetzt (molares Verhältnis Mg/Li

45

= 3,0). Die Lösung wurde unter Rühren mit 3,25 ml Styrol versetzt und auf 100°C erwärmt. Die Abnahme der Styrol-Konzentration wurde

## 11

bei 100°C UV-spektroskopisch verfolgt und nach einer Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung ausgewertet:

Die Steigung der erhaltenen Gerade betrug  $k_a = 0,004 \text{ min}^{-1}$ . Daraus  
5 und aus der Konzentration an Polystyryllithium,  $[\text{PS-Li}]$ , wurde  
eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{app}} = k_a / [\text{PS-Li}]^{0.5} =$   
 $0,043 \text{ M}^{-0.5} \text{ min}^{-1}$  ermittelt.

Nach 24 h wurde die Reaktion mit 1 ml Methanol abgebrochen. Der  
10 Umsatz betrug 100 Gew.-%. Das erhaltene Polystyrol hatte eine  
Molmasse  $M_n = 3.300 \text{ g/mol}$  und eine Molekulargewichtsverteilung  
 $M_w/M_n$  von 1,20.

Der Reststyrolgehalt lag unter 10 ppm.

15

Die Halbwertszeit der lebenden Polymerketten bei 150°C in Decalin  
wurde zu 63 min ermittelt.

Beispiel 9

20

Beispiel 8 wurde bei einem Magnesium/Phenolat-Verhältnis von 3/2  
wiederholt. Hierzu wurde zu der Polystyryllithium-Lösung eine  
Mischung aus 6 ml einer 0,1 M Magnesiumphenolat-Lösung I1 und  
3,25 ml einer 0,1 M Lösung von DBM in Cyclohexan zugegeben

25 (molares Verhältnis  $\text{Mg/Li} = 3,0$ ). Die Halbwertszeit bei 150°C  
in Decalin der lebenden Ketten wurde zu 110 min ermittelt.

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur anionischen Polymerisation von vinylaroma-  
5 tischen Monomeren oder Dienen in Gegenwart eines Lithium-  
organyls oder Lithiumalkoholates und einer Magnesium- oder  
einer Aluminiumverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man  
ein sterisch gehindertes Phenol oder Amin zugibt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
als sterisch gehindertes Phenol 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-  
phenol oder 4-tert.-Butylpyrocatechol zugibt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
15 man ein das sterisch gehinderte Phenol oder Amin enthaltendes  
vinylaromatisches Monomer oder Dien verwendet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man als vinylaromatisches Monomer Styrol, das  
20 mit 1 bis 200 ppm eines sterisch gehinderten Phenols oder  
Amins stabilisiert ist, verwendet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart einer  
25 Magnesium- und einer Aluminiumverbindung durchführt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man die Polymerisation bei einem molaren  
Verhältnis der Summe von Magnesium und Aluminium zu Lithium  
30 im Bereich von 0,2 bis 5 durchführt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man die Polymerisation bei einem molaren  
Verhältnis der Summe von Magnesium und Aluminium zur Summe  
35 von Phenol und Amin im Bereich von 1,1 bis 100 durchführt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß man als Magnesiumverbindung (n-Butyl)-  
(s-butyl)magnesium, di-sec-Butyl-magnesium oder (n-Butyl)-  
40 (n-octyl)magnesium verwendet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man als Aluminiumverbindung ein Trialkyl-  
aluminium verwendet.

## 13

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lithiumorganyl n-Butyllithium, s-Butyllithium oder ein lithiumterminiertes Polydien verwendet.
- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation des vinylaromatischen Monomeren in Gegenwart eines Styrol-Butadien-Copolymeren durchführt.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation durch Zugabe eines Alkohols, Kohlendioxid oder Wasser beendet.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet,  
15 daß man die Polymerisation der vinylaromatischen Monomeren in einer Reaktorkaskade aus mindestens einem rückvermischenden Reaktor und mindestens einem nachgeschalteten Reaktor mit Pfropfenstromcharakteristik kontinuierlich durchführt.

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10772

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F4/48 C08F36/04 C08F12/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 294 774 A (A. GEREBER) 27 December 1966 (1966-12-27)	
A	EP 0 098 408 A (THE FIRESTONE TIRE & RUBBER CO.) 18 January 1984 (1984-01-18)	
A	DE 198 06 774 A (BASF) 19 August 1999 (1999-08-19) cited in the application	

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 2001

Date of mailing of the international search report

26/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10772

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3294774 A	27-12-1966	DE 1129700 B FR 1255146 A GB 868531 A NL 249592 A	05-06-1961
EP 98408 A	18-01-1984	US 4473661 A CA 1192534 A DE 3367223 D JP 1478034 C JP 59027901 A JP 63024602 B JP 1639037 C JP 3002442 B JP 63081106 A US 4530984 A ZA 8304238 A	25-09-1984 27-08-1985 04-12-1986 27-01-1989 14-02-1984 21-05-1988 31-01-1992 16-01-1991 12-04-1988 23-07-1985 30-05-1984
DE 19806774 A	19-08-1999	AU 2924999 A BR 9908079 A WO 9942498 A EP 1054912 A	06-09-1999 31-10-2000 26-08-1999 29-11-2000



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10772

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F4/48 C08F36/04 C08F12/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 294 774 A (A. GEREBER) 27. Dezember 1966 (1966-12-27) ---	
A	EP 0 098 408 A (THE FIRESTONE TIRE & RUBBER CO.) 18. Januar 1984 (1984-01-18) ---	
A	DE 198 06 774 A (BASF) 19. August 1999 (1999-08-19) in der Anmeldung erwähnt -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10772

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3294774 A	27-12-1966	DE 1129700 B FR 1255146 A GB 868531 A NL 249592 A	05-06-1961
EP 98408 A	18-01-1984	US 4473661 A CA 1192534 A DE 3367223 D JP 1478034 C JP 59027901 A JP 63024602 B JP 1639037 C JP 3002442 B JP 63081106 A US 4530984 A ZA 8304238 A	25-09-1984 27-08-1985 04-12-1986 27-01-1989 14-02-1984 21-05-1988 31-01-1992 16-01-1991 12-04-1988 23-07-1985 30-05-1984
DE 19806774 A	19-08-1999	AU 2924999 A BR 9908079 A WO 9942498 A EP 1054912 A	06-09-1999 31-10-2000 26-08-1999 29-11-2000